# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

# BEST AVAILABLE COPY

(11) Publication number: 56010144 A

(43) Date of publication of application: 02.02.81

(51) Int. CI

C07C 69/96 C07C 68/06 // B01J 31/02

(21) Application number: 54084435

(22) Date of filing: 05.07.79

(71) Applicant:

SHOWA DENKO KK

(72) Inventor:

**HARA TETSUO** KOBAYASHI MASAO **NAKANISHI ATSUSHI** YABUKI HARUO

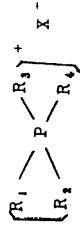
# (54) PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE

# (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a dialkyl carbonate ecconomically, by subjecting an alkylene carbonate and an alcohol to ester exchange reaction in the presence of a quaternary phosphonium salt as a catalyst.

CONSTITUTION: An alkylene carbonate is reacted with an alcohol to give a dialkyl carbonate. A quaternary phosphonium salt shown by the formula  $(R_1-R_4)$  are alkyl, alkenyl, or aryl; X is I, Br, or CI) is used as a catalyst for ester exchange reaction. Its amount is 0.001W1mol%, preferably 0.01W0.1mol% based on the alkylene carbonate of the raw material. The reaction temperature is 40W180°C, preferably 100W 150°C.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio



# 19 日本国特許庁 (JP)

10 特許出願公開

# <sup>®</sup>公開特許公報 (A)

昭56-10144

⑤Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 C 69/96 68/06

// B 01 J 31/02

69/96

識別記号 庁内整理番号 6347—4H

❸公開 昭和56年(1981)2月2日

7059—4G

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

# GD ジアルキルカーボネートの製造方法

砂特

頁 昭54—84435

砂出

願 昭54(1979)7月5日

@発明者

原哲夫

川崎市川崎区扇町 5 番 1 号昭和 電工株式会社川崎工場内

100発明者

小林正雄

川崎市川崎区扇町 5 番 1 号昭和 電工株式会社川崎工場内 ⑩発 明 者 中西淳

川崎市川崎区扇町5番1号昭和 電工株式会社川崎工場内

⑩発 明 者 矢吹晴夫

川崎市川崎区扇町5番1号昭和

電工株式会社川崎工場内

⑪出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9

号

個代 理 人 弁理士 菊地精一

計

細 :

1. 発明の名称

ジアルキルカーポネートの製造方法

# 2. 特許請求の範囲

アルキレンカーボネートとアルコールを第4ホ メホニウム塩を触媒として反応させることを特徴 とするジアルキルカーボネートの製造方法。

# 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換反応によるシアルキルカーボネートの製造方法に関し、詳しくは、第4ホスホーウム塩を触媒として使用することを特徴とする方法に関する。

従来、カーポネートは各種の方法で合成できる ことが知られているが中性カーポネートはクロル ¥酸エステルを使用するなど高価な原料を必要と するので、その改良が望まれている。

その改良法としてアルキレンカーポネートとア ルコールのエステル交換によるジアルキルカーポ ネートの製造は、触媒としてアルカリ金属または القرار

アルカリ金属化合物を使用する方法(米国特許第3.642.858号)、第三級アミンを使用する方法(ドイッ特許出顧公開第2.615.665)、タリウム化合物を使用する方法(特開昭54-48716)、錫アルコオキサイド類を使用する方法(特開昭54-63023)等が公知である。

本発明者等は本反応を鋭意研究した結果、新らたなエステル交換反応用触媒を見出し、本発明に 到達した。

以下本発明の方法について更に詳細に説明する。 本発明の方法に於いて触媒として用いられる第4 ホスホニウム塩は次の一般式で表わされる。

$$\binom{R_1}{R_2} P \binom{R_2}{R_4}^+ \dot{\chi}$$

(ただしR」、R』、R』およびR。はそれぞれ アルキル基、アルケニル基またはアリール基、ヌ は沃素原子、臭素原子、または塩素原子を表わす。 上記一般式で表わされる第4ホスホニウム塩の

(1)

トリプロビルメチルホスホニウムョウダイド、トリプロエチルホスホニウムクロライド、テトラブロビルホスホニウムプロマイド、トリプロビルオクチルホスホニウムョウダイド、トリプロビルンクロへキンルホスホニウムクロライド、トリプロビルフエニルホスホニウムプロマイド、トリプチル



(3)

スホニウムクロライド、トリオクチルプチルホス ホニウムヨウダイド、トリオクチルアミルホスホ ニウムプロマイド、テトラオクチルホスホニウム クロライド、トリオクチルセチルホスホニウムヨ ウダイド、トリオクチルペンジルホスホニウムク ロライド、トリフエニルメチルホスホニウムヨウ ダイド、トリフエニルプロピルホスホニウムプロ マイド、トリフエニルプチルホスボニウムヨウダ イド、トリフェニルヘプチルホスホニウムプロマ イド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロラ イド、トリトリルメチルホスホニウムヨウダイド、 トリキシリルベンジルホスホニウムプロマイド。 トリベンジルエチルホスホニウムクロライド、ト リンクロヘキンルメチルホスホニウムヨウダイド、 トリックロペンチルイソプチルホスホニウムクロ ライド、シメチルエチルフエニルホスホニウムヨ ウダイド、シブチルメチルフエニルホスホニウム ヨウダイド等々。

これら触媒の使用量は原料アルキレンカーポネートに対し、少くとも00001モルモ、好まし

· 特開昭56- 10144(2)

メチルホスホニウムヨウタイド、トリプチルメチ ルホスホニウムプロマイド、トリプチルエチルホー 'スホニウムプロマイド、トリプチルプロピルホス ホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウム ヨウダイド、トリプチルアミルホスホニウムプロ マイド、トリプチルヘキシルホスポニウムクロラ イド、トリプチルオクチルホスホニウムヨウダイ ド、トリプチルデンルホスホニウムプロマイド、 トリプチルセチルホスホニウベヨウダイド、トリ プチルベンジルホスホニウムクロライド、トリブ チルアリルホスホニウムクロライド、トリプチル ンクロヘキンルホスホニウムプロマイド、トリア ミルメチルホスホニウムプロマイド、トリヘブチ ルプチルホスホニウムクロライド、トリヘキシル メチルホスホニウムヨウダイド、トリヘキシルブ チルホスホニウムプロマイド、トリベキシルオク チルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチ ルホスホニウムヨウダイド、トリオクチルメチル ホスホニウムプロマイド、トリオクチルエチルホ スホニウムプロマイド、トリオクチルプロピルホ

(4



くは少くとも 0.0 1 モルまであり多い程反応は促進される。しかし当然のこと乍ら触媒のもたらす効果には自ら限度があり、あまり多量に用いても必ずしもその量に比例した効果は得られない。 従って実際的には 0.001 乃至 1 モル 5 最適には 0.01 乃至 0.1 モル 5 の範囲で用いられる。

本発明の方法で用いられる出発物質は一方では例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソプロパノール、スクロペキサノール、フリルアルコール、シクロペキサノール、まチルへで、キサノール、ペンジルアルコールのような炭素原子数1~10の脂肪族かよび/またはシクロ脂肪族のヒドロキン化合物、そして他方では人炭素原子数2~4の12ージオールのカーボネート、特に好ましくはエチレンカーボネートが用いられる。

反応物質のモル比は厳密なものではない。 アルコールは通常アルキレンカーポネート 1 モルあたり約1~30モル用いるのが適当であり、他の反

応条件が同じであれば、多い程反応率は高い。

反応温度は原料物質の種類、触媒の種類、反応 当初の反応液組成等により異なり一律には規定し 得ないが、一般には40~180℃、好ましくは 100~150℃の範囲で行われる。温度が低すぎれ 、 ば反応速度が遅いし、また高すぎれば触媒や生成 したカーポネートの分解等をもたらし好ましくな

反応圧力は厳密ではない。 通常液相条件下に保 たれる反応系の自然発生圧で行われ、特別な加圧 滅圧は必要ではない。 しかし必要に応じて反応器 内の圧力を適宜調節することは別段差し支えはな

以下本発明の方法について代表的な反応の例を 示し更に具体的に説明するが、これらは説明のた めの単なる例示であり、本発明はこれらの例によ つて何ら制限されないことは言うまでもない。 実施例 1

内容積100g かのオートクレーブにエチレンカ ーポネート1769、メタノール329およびト

ーポネート35.29、メタノール649およびト リプチルメチルホスホニウムヨウダイド19を仕 込み、窒素ガスで反応器内部を置換した後、電気 炉で加熱し150cで3時間攪拌下に反応させた。 150℃到達後、0分、15分、30分、60分、 1.20分、180分後に反応液を一部抜き出し分析 した結果は以下のとおりであつた。

	0分	15分	30分	60分	1 2,0分	1809
エチレンカーポ ネート転化率(9)	3 9.9	5 4.2	5 6.5	5 7.4	5 8.7	5 9.0
選択率 : ジメチル カーポネート(名)	9 9.2	9 7.9	9 7.2	9 6.2	9 3.6	9 1.0
: メチルセ ロソルブ <b>(%)</b>	0.8	2.1	2.8	3.8	6.4	9.0

## 実施例 4

実施例1を繰り返すが、反応温度を100℃とし た。分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率 選択率 ジメチルカーポネート

特開昭56- 10144(3) リプチルメチルホスホニウムヨウダイト 0.5gを 仕込み窒素ガスで反応器内部を置換した後電気炉

で加熱し150℃で2時間攪拌下に反応させた。

反応終了後室温まで冷却し圧力を抜き液を取り 出した。得られた反応終了液は無色透明で分析の 結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率 3 8 4 46 選択率 ジメチルカーポネート 9 3.2 46 メチルセロソルプ 6.8 46

## 実施例 2

実施例1を繰り返すが、トリプチルメチルホス ホニウムヨウダイドの添加量を 0.059とした。 分析の結果は以下のとおりであつた。

エ チレンカーポネート転化率 3 6.6 % 選択率 ジメチルカーポネート 9 8.3 %

### 実施例 3

内容積300 ㎖のオートクレープにエチレンカ

0.246

実施例 1 を繰り返すが、アルキレンカーポネー トとしてプロピレンカーポネート20.49を用い た。分析した結果は以下のとおりであつた。

ブロビレンカーポネート転化率 選択率ジメチルカーポネート 9 9.5 % プロピレングリコールモノ

## 奥施例 6

実施例1を繰り返すが、触媒としてトリオクチ ·ルプチルホスホニウムヨウダイド 0.5 gを用いた。 分析した結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率 3 5.5 % 選択率 ジメチルカーポネート 9 4.8 % メチルセロジルプ 5. 2 46

内容積100㎡のオートクレープにエチレンカ

(9)

ーポネート 8.89、 ホープタノール 3 7 9 および トリプチルメチルホスホニウムヨウダイド 0.25 タを仕込み実施例 1 と同様の操作を繰り返した。 分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率 3 2.7 % 選択率 ジブチルカーポネート 9 5.1 % ブチルセロソルブ 4.0 4

# 実施例 8

実施例1を繰り返すが、触媒としてトリフェニルメチルホスホニウムヨウダイト 0.5 9を用いた。 分析した結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率 3 7.0 %選択率 ジメチルカーポネート 9 6.0 %メチルセルソルプ 4.0 %

## 実施例 9

実施例1を繰り返すが、触媒としてトリプチル エチルホスホニウムプロマイド 0.5% を用いた。 分析した結果は以下のとおりであつた。

άÞ

特開昭56- 10144(4)

エチレンカーポネート転化率

3 1 4 04

選択率 ジメチルカーポネート

3 1. 4 95

メチルセルソルブ

4 R d

## 夹施例 10

内容積300元のオートクレープにエチレンカーボネート1769、メタノール1289 およびトリプチルメチルホスホニウムョウダイド0.59を仕込み、窒素ガスで反応器内部を置換した後、電気炉で加熱し、150℃で2時間攪拌下に反応させた。

反応終了後、室温まで冷却し、圧力を抜き液を 取り出した。得られた反応終了液は無色透明で、 分析の結果は以下のとおりであつた。

エチレンカーポネート転化率

9 2. 2 %

選択率 ジメチルカーポネート

9 5. 5 % •

メチルセルソルプ

4.5 %

特許出願人 昭和電工株式会社 代理人 菊地精一

0.2

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER:

# **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.